

明 細 書

Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法

技術分野

この出願の発明は、Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法に関するものである。

背景技術

Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材は、上部臨界磁場が、実用化されている Nb₃Sn 線材よりもはるかに高いため、21 T 以上で使用可能な強磁場用線材として期待されている。

Nb₃Al 基超伝導線材の作製については、Nb と Al 若しくは Al 合金とを直接拡散させる方法が一般的であり、単純に高温で熱処理しても高い臨界磁場が得られる。だが、そのような高温での熱処理により結晶粒が粗大化し、実用上必要とされる臨界電流密度は得られない。また、実用的な強磁場マグネットには、クエンチ保護等の観点から高い輸送電流が要求されるため、実用的な線材としては、高い臨界電流密度だけでなく、高い輸送電流が必要不可欠となる。

そこで、Ge を添加した Nb₃Al 基超伝導線材の特性を改善するために、以下の二通りの考えがこれまでにあった。

一つは、結晶粒の粗大化を抑制するために低温熱処理とし、そうしながらも、超伝導相である Al₅ 相の化学量論性を改善することができるように、Nb と Al 合金の拡散対、すなわち Al 合金芯のサイズをできる限り小さく、たとえば 1 μm 以下にして、中間化合物である σ 相を不安定化させる方法である。

もう一つは、化学量論組成の Al₅ 相が安定となる高温にごく短時間保持し、必要に応じて急冷することにより結晶粒の粗大化を抑制する方

法である。この方法においても、NbとAlの拡散対のサイズは小さくすることが望ましいとされている。ごく短時間のうちにNbとAlを反応させるためというのがその理由である。

このように、従来では、NbとAlの拡散対のサイズはできる限り小さくする必要があると考えられていた。

しかしながら、Nb-Al-Ge複合材の加工性は著しく低く、前駆体線材中に微細なNbとAl合金の拡散対を作り込むのは非常に難しい。特性を十分に改善させるのに必要な量のGeを含むAlの溶解材は、典型的な共晶組織を示し、わずかな加工でも亀裂が入るほど加工が難しいのである。

したがって、従来のNbとAl合金の拡散対を微細化するという考えでは、実用的な線材を作製するのは困難な状況にある。

この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、21T以上の磁界領域において、臨界電流密度、輸送電流がともに高く、実用的な強磁場用のGe添加Nb₃Al基超伝導線材を実現することのできるGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で作製した複合多芯線材の断面の写真である。

図2は、実施例1で作製したテープの熱処理後の横断面を示した写真である。

図3は、実施例1における臨界温度 T_c のAl-Ge合金芯径依存性を示したグラフである。

図4は、実施例1における臨界電流密度 J_c のAl-Ge合金芯径依存性を示したグラフである。

図5は、実施例1における臨界電流密度 J_c の磁界依存性を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、15 at %～40 at %のGeを含むAl合金芯が、Nbマトリクス中に芯径 $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ で複数配置された複合多芯線材に、 1300°C ～ 1600°C の温度範囲に5時間以上保持する熱処理を行い、次いで 650°C ～ 900°C の温度範囲で追加熱処理することを特徴とするGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法を提供する。

この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法は、Al合金芯の芯径、すなわち拡散対のサイズを大きくし、比較的高い温度で長時間熱処理するという従来とは逆の発想に基づいている。

これまで、 1300°C 以上の温度で、かつ保持時間5時間以上の熱処理を行えば、結晶粒が粗大化し、高い臨界電流密度を得ることは難しいと考えられていた。ところが、15 at %～40 at %のGeを含むAl合金芯のNbマトリクスにおける芯径を $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ に増加させ、 1300°C ～ 1600°C の温度範囲に5時間以上保持する熱処理を行うことにより、21 T以上の高磁界領域において臨界電流密度が著しく向上するピーク効果が安定して得られ、高磁界領域で特化したGe添加Nb₃Al基超伝導線材が得られることが判明した。そして、 1300°C ～ 1600°C の温度範囲に5時間以上保持した後、 650°C ～ 900°C の温度範囲で追加熱処理を行うことにより、超伝導相であるAl₅相の配列が秩序を持ち、臨界電流密度の大きさが、4.2 K、21 Tで $300\text{A}/\text{mm}^2$ 、22 Tで $265\text{A}/\text{mm}^2$ となるのである。この値は、現在実用化されているNb₃Sn超伝導線材の値よりもはるかに大きい。

また、この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法では、速い冷却速度は必ずしも必要でなく、このため、線材断面積を比較的容易に増加することができ、これにより、高い輸送電流が得られる。その上、急冷を必要としないことから、熱処理前に前駆体線材をコイル形状に巻いた後熱処理する、実用的なコイルの製造方法である wind &

react 法の適用が可能ともなる。

この出願の発明の Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法では、Al 合金中の Ge 濃度は 15 at % ~ 40 at % としている。Ge の濃度がこの範囲内にあれば、Nb₃Al 基超伝導線材の高磁場特性及び臨界温度が改善され、また、伸線加工する上で重要な Al 合金芯と Nb との硬さのバランスをとることができる。

Al 合金芯の芯径は 2 μm ~ 20 μm である。芯径が 2 μm 未満では臨界電流密度が減少し、20 μm を超えると、熱処理により正方晶化合物の体積が増大し、臨界電流密度が減少するためである。

熱処理温度は 1300℃ ~ 1600℃ の範囲である。1300℃ 未満であると、超伝導相である Al₁₅ 相の化学量論性が著しく低下し、1600℃ を超えると、長時間の熱処理により結晶粒が粗大化し、低磁界側の臨界電流密度が著しく低下することになる。

熱処理時間は 5 時間以上である。これは、Al₁₅ 相の均質化を図るためである。

追加熱処理の温度範囲は、650℃ ~ 900℃ である。この温度範囲で超伝導相である Al₁₅ 相の配列が秩序正しくなる。

この出願の発明の Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法によって、21 T 以上の高磁界領域において、高い臨界電流密度に加え、高い輸送電流が得られる強磁場用の Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材が実現される。

以下実施例を示し、この出願の発明の Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法についてさらに詳しく説明する。

実施例 1

外径 20 mm、内径 18 mm の Nb パイプの中に Al 粉末と Ge 粉末を原子比で 3 : 1 の割合で充填し、溝ロール及びカセットローラーダイスを使用して外径約 4.2 mm の複合材を作製した。この複合材 7 本を 7 芯の N

b ロッド内に挿入し、外径約 0.87mm にまで伸線した。この時点での Nb マトリクス、Al-Ge 合金芯のピッカース硬度は、それぞれ、110kgf/mm²、105kgf/mm²であり、硬さにバランスがとれていた。そして、複合線材 241 本を外径 20mm、内径 16mm の Nb パイプに挿入して伸線し、最終的に外径 0.87mmφ、Al-Ge 合金芯数が 7×241 本、Al-Ge 合金芯の芯径が約 8 μm である Nb/Al-Ge 拡散対を有する長尺の複合多芯線材を作製した。その断面の写真を示したのが図 1 である。

この複合多芯線材を圧延加工し、Al-Ge 合金芯の芯径が約 1 μm ～ 8 μm の範囲に収まる複数本のテープを作製した。次いで、テープに対し、1400℃で 1 時間～10 時間の熱処理を行った。テープの横断面には、図 2 に示したような微細組織が形成された。横幅は 0.24mm である。EDX 測定及び X 線回折測定から、図 2 図中の白い部分が Al₅ 超伝導相であり、黒い部分が正方晶化合物相であることが確認された。

Al-Ge 合金芯の芯径が約 8 μm であるテープを 1400℃で 7 時間熱処理した直後の臨界温度 T_c は 17.7K であり、超伝導相が形成されていることが確認された。このテープをその後 800℃で 10 時間追加熱処理すると、 T_c は 18.1K に上がった。Al₅ 相の結晶の規則性が改善されたためと考えられる。

図 3 は、追加熱処理後のテープについて、 T_c の Al-Ge 合金芯の芯径依存性を示したグラフである。図 3 から確認されるように、 T_c を高めるためには、Al-Ge 合金芯の芯径を 2 μm 以上とする必要がある。また、図 3 からは、熱処理時間を 5 時間以上とする必要があることも確認される。

図 4 は、臨界電流密度 J_c の芯径依存性を示したグラフである。図 4 から確認されるように、 T_c だけでなく、優れた J_c を得るためには、Al-Ge 合金芯の芯径を 2 μm 以上とすること、また、熱処理時間を 5 時間以上とすることが必要である。

図 5 は、1400℃で 7 時間熱処理し、次いで 800℃で 10 時間追加熱処

理した、Al-Ge合金芯の芯径が $8\mu\text{m}$ であるテープの J_c の磁界依存性を示したグラフである。 J_c が高磁界側で大きくなるピーク効果が現れている。 J_c は、4.2K、21Tにおいて $300\text{A}/\text{mm}^2$ 、22Tにおいて $265\text{A}/\text{mm}^2$ という値が得られた。熱処理温度を 1200°C にした場合には、17Tでも $30\text{A}/\text{mm}^2$ 程度の値しか得られず、さらに高磁界とすると特性はより低下した。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、外径約 2mm 、Al-Ge合金芯数が $7\times 241\times 15$ 本、Al-Ge合金芯の芯径が約 $4\mu\text{m}$ の複合多芯線材を作製した。この複合多芯線材に対し、 1400°C で7時間の熱処理を行い、次いで 800°C で10時間の追加熱処理を行った。その結果、21Tにおける臨界電流が 300A を超えた。

以上の実施例 1 及び実施例 2 から、高い臨界電流密度だけでなく、高い臨界電流を示すGe添加Nb₃Al基超伝導線材が作製可能であることが確認された。

もちろん、この出願の発明は、以上の実施例によって限定されるものではない。細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

産業上の利用可能性

この出願の発明のGe添加Nb₃Al基超伝導線材の製造方法により製造されるGe添加Nb₃Al基超伝導線材は、21T以上の高磁界領域における臨界電流密度、輸送電流がともに高いため、従来では到達し得なかった高磁場を発生するマグネットを実現可能にする。NMRマグネットの強磁場化や物性用の汎用高磁場マグネットの強磁場化・コンパクト化が図られる。

請求の範囲

1. 15 at % ~ 40 at % の Ge を含む Al 合金芯が、Nb マトリクス中に芯径 $2\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ で複数配置された複合多芯線材に、 1300°C ~ 1600°C の温度範囲に 5 時間以上保持する熱処理を行い、次いで 650°C ~ 900°C の温度範囲で追加熱処理することを特徴とする Ge 添加 Nb₃Al 基超伝導線材の製造方法。

図 1

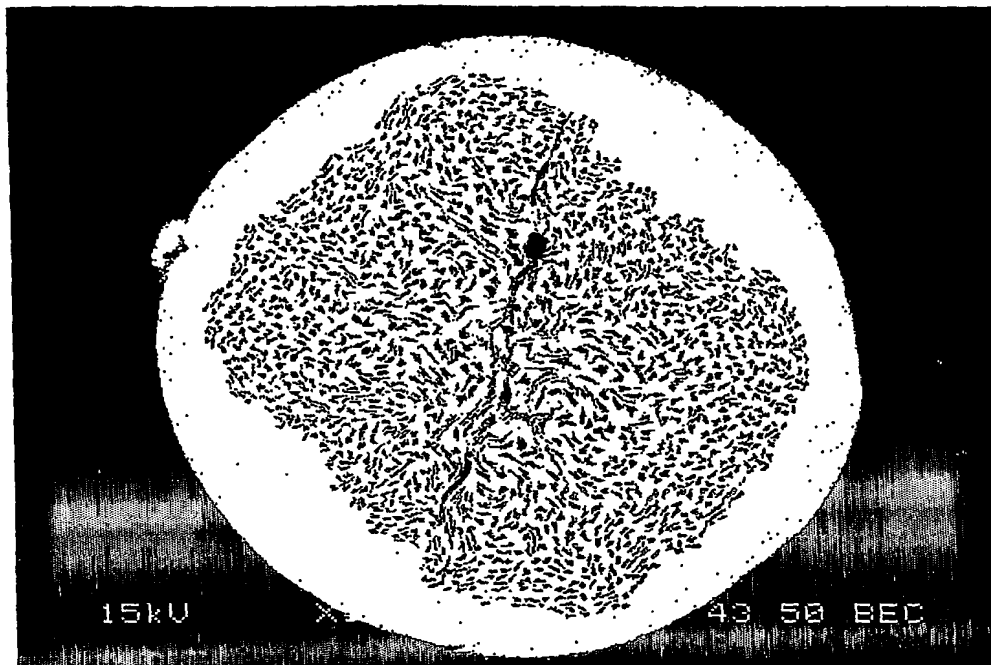


図 2

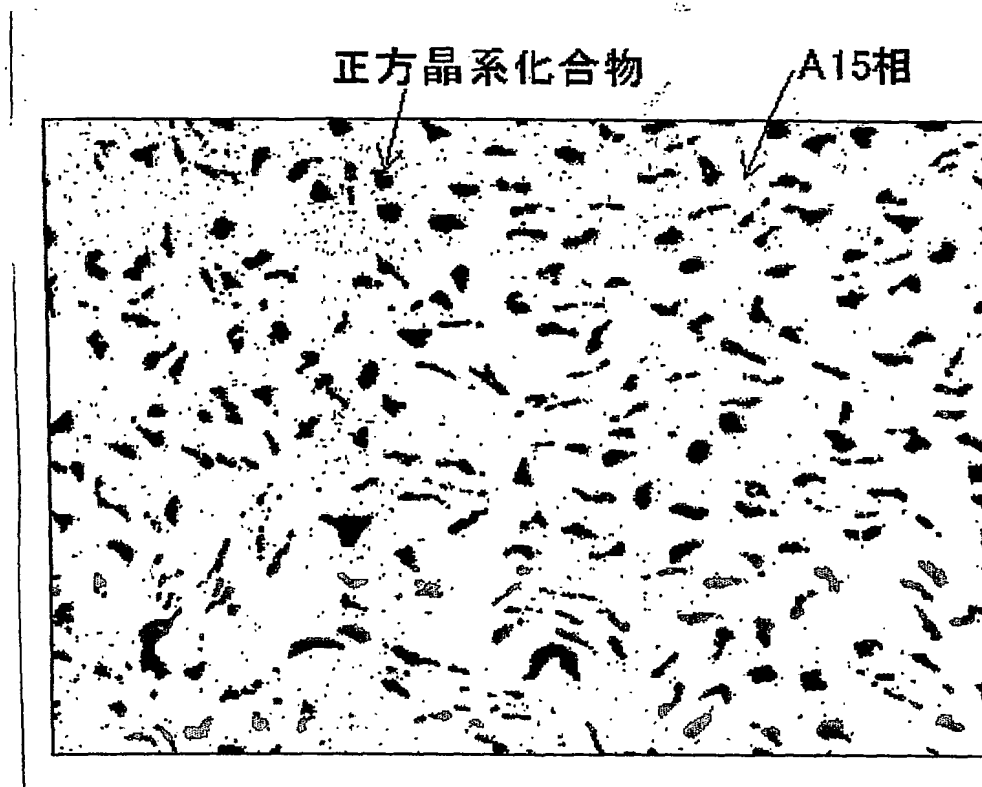


図 3

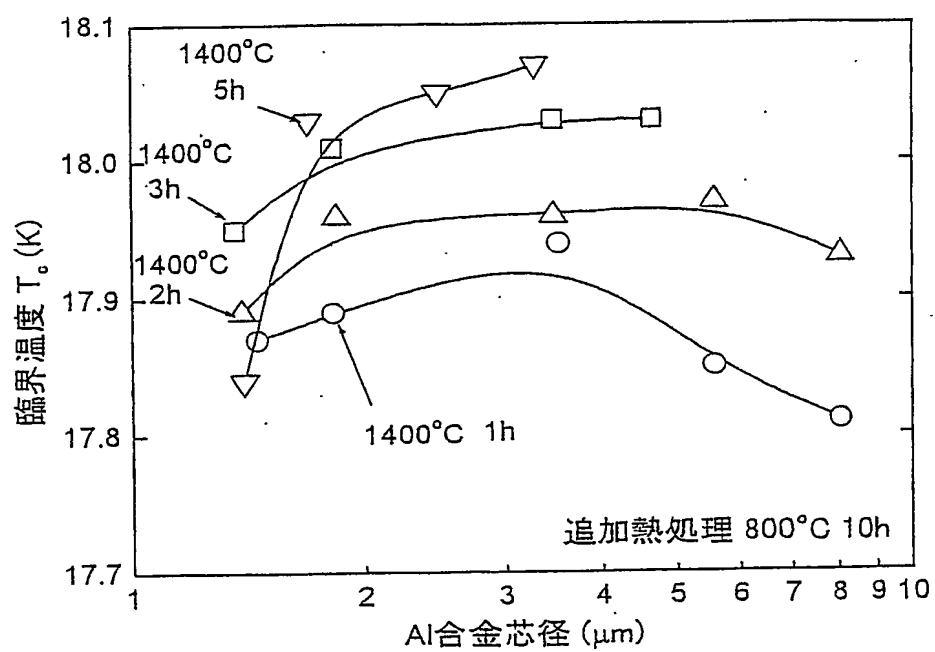


図 4

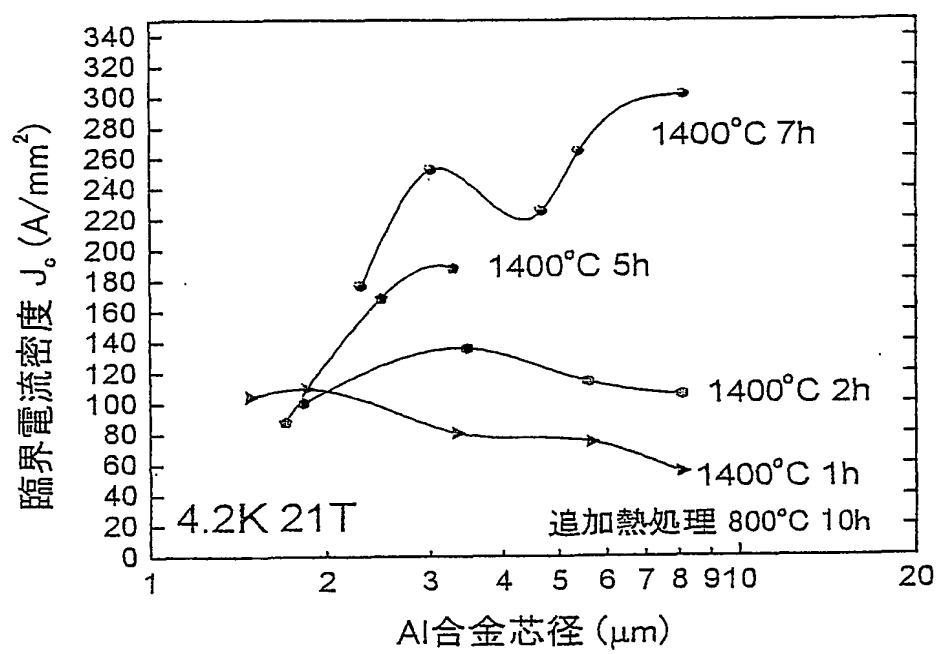
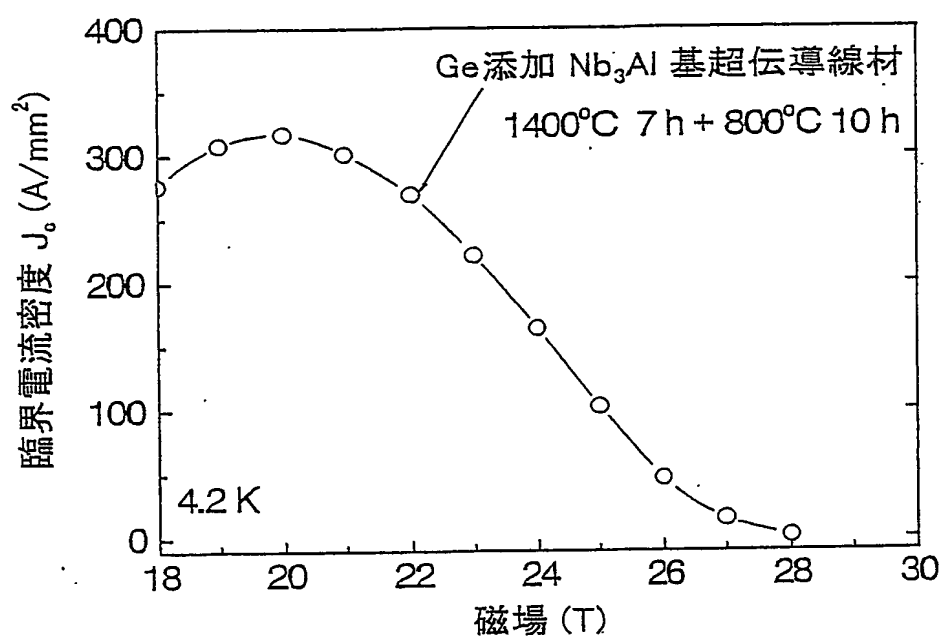


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B13/00, H01B12/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-19918 A (Hitachi Cable, Ltd.), 23 January, 1992 (23.01.92), Full text & WO 91/18402 A1 & EP 528036 A1 & US 5362331 A1	1
A	JP 6-111645 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 April, 1994 (22.04.94), Full text (Family: none)	1
A	JP 3428271 B2 (Hitachi Cable, Ltd.), 16 May, 2001 (16.05.01), Full text (Family: none)	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August, 2004 (16.08.04)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-338542 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 07 December, 2001 (07.12.01), Full text & US 2002-37815 A1	1
A	JP 2002-33025 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 31 January, 2002 (31.01.02), Full text (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01B13/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01B13/00 H01B12/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-19918 A (日立電線株式会社) 1992. 01. 23, 全文, &WO 91/18402 A1 &EP 528036 A1 &US 5362331 A1	1
A	JP 6-111645 A (株式会社神戸製鋼所) 1994. 04. 22, 全文 (ファミリーなし)	1
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 08. 2004		国際調査報告の発送日 31. 8. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3428271 B2 (日立電線株式会社) 2003.05.16, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 2001-338542 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2001.12.07, 全文 &US 2002-37815 A1	1
A	JP 2002-33025 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2002.01.31, 全文 (ファミリーなし)	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.